

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-508021

(P2002-508021A)

(43)公表日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
C 0 8 J 5/04	C F F	C 0 8 J 5/04	C F F
B 2 9 B 11/16		B 2 9 B 11/16	
// B 2 9 K 75:00		B 2 9 K 75:00	
105:06		105:06	
C 0 8 L 75:04		C 0 8 L 75:04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)			

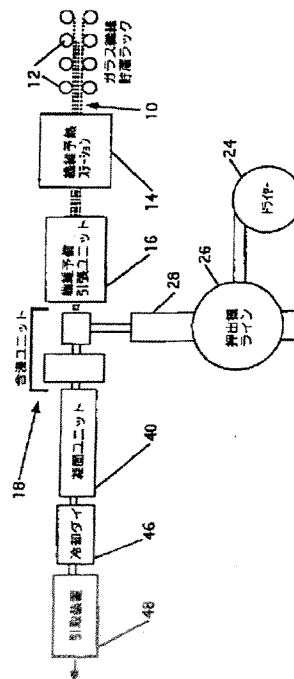
(21)出願番号 特願平11-507154
(86) (22)出願日 平成10年6月9日(1998.6.9)
(85)翻訳文提出日 平成11年12月28日(1999.12.28)
(86)国際出願番号 PCT/US98/11826
(87)国際公開番号 WO99/01501
(87)国際公開日 平成11年1月14日(1999.1.14)
(31)優先権主張番号 08/888,340
(32)優先日 平成9年7月2日(1997.7.2)
(33)優先権主張国 米国 (US)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CA, JP, KR, MX

(71)出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー
アメリカ合衆国, ミシガン 48674, ミッドランド, ダウ センター 2030
(72)発明者 エドワーズ, クリストファー マイケル
イギリス国, エスケ-17 6エヌエイチ, バクストン, グランジ ロード 11
(72)発明者 ドゥフーヘ, エドワード ルイス
オランダ国, エヌエル-4561 ヘーエヌフルスト, ステンセディク 56
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

(54)【発明の名称】 繊維強化複合材およびその製造方法

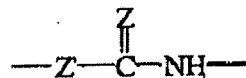
(57)【要約】

解重合可能でかつ再重合可能なポリマーから製造される繊維強化複合材は、脆性になることなく、熱硬化性樹脂の加工上の利点を有する。繊維バンドルに対するポリマーの含浸を容易に行うことができ、優れた物性および高い損傷耐性を有する複合材を生じる。



【特許請求の範囲】

1. 解重合可能でかつ再重合可能な熱可塑性ポリマー樹脂、および、前記ポリマー樹脂により含浸されており、そして繊維強化熱可塑性複合材の長さにわたって延在している強化繊維、少なくとも30体積%、を含む繊維強化熱可塑性複合材であり、但し、前記複合材は100mmを超える長さであり、かつ、少なくとも0.2mmの1層厚さであり、前記熱可塑性ポリマー樹脂は下記式



(式中、ZはSまたはOであり、そしてZ'はS、OまたはNHである)の構造単位を含む、繊維強化熱可塑性複合材。

2. ZおよびZ'はOであり、そして、複合材は少なくとも0.5mmの1層厚さである、請求項1記載の熱可塑性複合材。

3. 熱可塑性ポリマー樹脂はT_gが少なくとも50℃である熱可塑性ポリウレタンである、請求項1または3のいずれか1項記載の熱可塑性複合材。

4. 前記繊維は樹脂の少なくとも50体積%を構成し、そして複合材は少なくとも1mmの厚さである、請求項3記載の熱可塑性複合材。

5. a) 加水分解および熱に対して安定な触媒を含む硬質熱可塑性ポリウレタンを、この熱可塑性ポリウレタンを解重合させるために十分な温度に加熱することにより得られるメルトを通して繊維バンドルを連続的に引き込むこと、

b) この引き込まれた繊維バンドルを、解重合した熱可塑性ポリウレタンで含浸して、複合材メルトを形成させること、

c) この複合材メルトを少なくとも0.2mmの厚さの製品に加工すること、その後、

d) この複合材を冷却して、熱可塑性ポリウレタンを再重合させること、の工程により、繊維強化硬質熱可塑性ポリウレタン複合材を製造するための方法であり、繊維は複合材の合計体積の少なくとも50体積%を構成する、方法。

6. 工程(b)において、樹脂が繊維バンドルを含浸するように、樹脂の流れの横断方向に繊維バンドルを通過させるために適切な実質的に長手方向に延びて

いるスロットを有する、加熱された導管を通してポリウレタンを流し、そしてこのスロットを通して繊維バンドルを通過させることにより、繊維を含浸する、請求項5記載の方法。

7. 繊維バンドルをポリマーのメルトにより含浸することの工程を含む、引抜成形により繊維強化複合材を製造するための改良方法において、

メルトが繊維バンドルを実質的に完全に含浸するように、メルトの流れの横断方向に繊維バンドルを通過させるために適切な実質的に長手方向に延びているスロットを有する、加熱された導管を通してメルトを流し、そして、このスロットを通して繊維バンドルを通過させることを含むことを特徴とする、方法。

8. 実質的に長手方向に延びているスロットを有する導管は、延在しておりかつ実質的に筒形であるレセプタクルの上に取り付けられた延在部材を含む、請求項7記載の方法。

9. 前記ポリマーは熱可塑性である、請求項7または8記載の方法。

10. 前記ポリマーは熱硬化性である、請求項7または8記載の

方法。

11. 前記熱可塑性ポリマーは T_g が少なくとも 50°C である熱可塑性ポリウレタンである、請求項9記載の方法。

12. 前記ポリマーのメルトは解重合および再重合が可能でないポリマーをさらに含む、請求項7、8または11記載の方法。

【発明の詳細な説明】

繊維強化複合材およびその製造方法

本発明は繊維強化複合材に関する。引抜成形装置中に繊維を引き込み、この繊維を樹脂で含浸し、そして同時に加熱されたダイの中において構造体を形成させ、硬化させることにより繊維強化複合材を製造する方法は知られている(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering第2版、第4巻、John Wiley & Son

s, New York, pp. 1~28 (1986)を参照されたい)。効果的な樹脂含浸のために低いメルト粘度が要求されるので(複合材の許容される特性のために必要な要件)、熱可塑性材料よりも熱硬化性材料が優先的に使用されている。熱硬化複合材は優れた機械特性を有するが、幾つかの欠点に悩まされる: 熱硬化したマトリックスは比較的限定される伸長度を有し、熱硬化前駆体は所望されない揮発性有機化合物(VOC)源となり、複合材は再造形されまたはリサイクルされることができず、そしてその製造速度は限定される。

近年、熱可塑性材料を使用した複合材の製造に努力が向けられている。例えば、Hawleyは米国特許第4, 439, 387号明細書において、繊維を埋め込んだダイを通した熔融熱可塑性樹脂材料の押出を教示している。米国特許第4, 559, 262号明細書において、Cogswellらは、繊維を十分に濡らすために十分に低い分子量(結果的に、より低いメルト粘度)の熱可塑性ポリマーの静的メルトである含浸浴を通して連続的に複数の繊維を引っ張ることにより得られる繊維強化複合材を開示している。Cogswellらにより教示されている適切なポリマーは、熱可塑性ポリエステル、ポリアミド、ポリスルホン、ポリオキシメチレン、ポリプロピレン、ポリアリーレ

ンスルフィド、ポリフェニレンオキシド/ポリスチレンブレンド、ポリエーテルエーテルケトンおよびポリエーテルケトンを含む。Cogswellらは、また、強化組成物中の許容される物性を得るために、メルト粘度が 1 N s/m^2 を超えることが好ましいことを教示している。このように、熱可塑性樹脂の分子量が樹脂を加工するために十分に低い粘度を達成するために十分に低いならば、得られる複合材の特性は低い。

一層の繊維強化シート（またはテープ）の厚さは従来技術の方法により制限される。例えば、Cogwellらは、約0.1 mm付近の1層テープの厚さを教示している（カラム21、第29～31行およびカラム22、第29～30行）。より厚いテープを得るために、幾つかのテープは積層され、そして圧縮成形されねばならない（カラム22、第33～48行）。

原則的に、熱可塑性複合材は熱硬化性複合材に関連する問題の多くを解決する。例えば、熱硬化性材料とは異なり、熱可塑性材料は再造形され、ウェルディングされ、積層されまたは熱変形されることができる。さらに、熱可塑性材料は、一般に、熱硬化性材料よりも強靱であり、延性があり、そして高い伸長性を有する。不運なことに、通常の熱可塑性樹脂中に繊維を埋め込むことにより製造される複合材は多くの欠点に悩まされる。第一に、上記の通り、加工性のために必要な低い粘度を達成するために低分子量の樹脂が要求される。第二に、完全な含浸は、一般に、遅い引取速度（haul-through rates）を要求する。第三に、静的含浸浴は過度に長時間にわたってポリマーメルトを熱くしてしまうことがあり、最終的にポリマーの分解を生じさせてしまう。第四に、最終の複合材の形状およびサイズは限定される。例えば、1層の熱可塑性複合材の厚さは一般に約0.1 mm以下であり、そして複合材の長さは約100 mm以

下に限定される。

複合材の最終の物性と、熱可塑性樹脂の加工性とをバランスさせることが必要である。それ故、繊維を十分に濡らすために十分に低いメルト粘度を有する熱可塑性樹脂を用いて製造される繊維強化複合材が存在することが望まれる。同時に、低いメルト粘度を達成するための手段として、樹脂が分子量の制限に制約されず、それにより、このような樹脂を用いて製造した複合材が従来技術において記載されたように製造される熱可塑性複合材と比較して改良された物性を示すことが望まれる。また、過度に長時間にわたって、高い温度にメルトを暴露する必要のない含浸手段により、静的含浸浴をなくすことも技術の進歩であろう。最後に、1層の厚さが0.2 mmを超え、好ましくは0.5 mmを超え、その為、厚さを厚くするための圧縮成形工程の必要性のない、より長い複合材テープまたは製

品を製造することが望ましい。

本発明は、解重合可能でかつ再重合可能な熱可塑性ポリマー樹脂、および、少なくとも30体積%の、このポリマー樹脂により含浸されそして長さ方向にわたって延在している強化繊維を含む繊維強化熱可塑性複合材であって、但し、この繊維が100mm長さを超え、かつ、1層の厚さが少なくとも0.2mmである繊維強化熱可塑性複合材を提供することにより、当業界における要求を満たすものである。

第二の態様において、本発明は、加水分解および熱に対して安定な触媒を含む硬質熱可塑性ポリウレタンを、熱可塑性ポリウレタンを解重合するために十分な温度まで加熱することにより得られるメルト中に連続的に繊維バンドルを引き込むこと、この引き込まれた繊維バンドルを、解重合された熱可塑性ポリウレタンにより含浸し、複合材メルトを形成すること、この複合材メルトを少なくとも0

2mmの厚さの製品に成形すること、その後、この複合材メルトを冷却して、熱可塑性ポリウレタンを再重合させることの工程により繊維強化硬質熱可塑性ポリウレタン複合材を製造するための方法であって、繊維が複合材の合計体積の少なくとも50体積%を構成する、複合材を製造するための方法である。

第三の態様において、本発明は、ポリマーのメルトにより繊維バンドルを含浸することの工程を含む、引抜成形による繊維強化複合材の改良製造法において、メルトが実質的に完全に繊維バンドルを含浸するように、メルトの流れの横断方向に繊維バンドルを通過させるために好適な実質的に長手方向のスロットを有する加熱された導管を通してメルトを流すこと、および、スロットを通して繊維バンドルを通過させることを含むことを特徴とする方法である。

本発明は繊維バンドルを効果的に含浸するために昇温において十分に低いメルト粘度を有するが、その分子量が制限されない熱可塑性樹脂を提供することにより技術における問題を解決する。本発明の好ましい態様において、ホットメルトの流れているストリームと繊維を接触させることにより、ポリマーメルトのホットリザーバーの必要がない。このため、ポリマーの所望されない分解は抑制される。

図1は繊維強化熱可塑性複合材を製造するために使用される好ましい引抜／押出装置の略図である。

図2は引抜／押出装置の含浸ユニットおよび凝固ユニットの分解図である。

図3は含浸ピンの側面図である。

図4はワイプオフプレート为好ましい設計である。

解重合可能でかつ再重合可能な熱可塑性ポリマー(D RTP)は、適切な手段のいずれか、好ましくは、当業界においてよく知られ

ている引抜成形法により、繊維バンドルに含浸され、繊維強化複合材を形成することができる。好ましくは、含浸プロセスは、図1に例示しているプロセスにより、繊維の引抜およびポリマー樹脂の押出の組み合わせを用いて行われる。このプロセスは、D RTPだけでなく、どの流動可能な樹脂による繊維バンドルの含浸のためにも使用できることは理解されるべきである。

ここで図1を参照して、繊維貯蔵ラック(12)からの繊維バンドル(10)は赤外セラミックヒータを含む繊維予熱ステーション(14)を通して引っ張られる。繊維バンドル(10)はガラス、カーボン、アラミド繊維、セラミックスおよび種々の金属を含む多くの異なるタイプのどの材料からなることもできる。予熱ステーションは、繊維中に存在する水を除去し、そして繊維を樹脂メルトの凝固点よりも高い温度に予熱するために十分に熱い。繊維バンドル(10)は、その後、個々の繊維に広げそして繊維を張力下に置くピン群である予備引張ユニット(16)を通して引っ張られ、その後、含浸ユニット(18)を通して引っ張られ、ここで、繊維バンドルは樹脂メルトにより濡らされる。

樹脂メルトは好ましくは次の通りに製造される。固体の樹脂を粒状化し、その後、脱湿分器(24)において200ppm以下の水分、好ましくは100ppm以下の水分にまで乾燥する。脱湿分化された粒状樹脂を、その後、加熱された一軸スクリュウ押出機(26)を通して有利に押出し、この押出機は剪断および加熱により樹脂を溶融させる。樹脂メルトは、その後、加熱された樹脂チャンネル(28)により含浸ユニット(18)に輸送される。

ここで図2を参照すると、含浸ユニット(18)は少なくとも1つの含浸ピン

(20) および一連のロッド(22)を含む。含浸ピン(20)は実質的に筒形の部材(30)を含み、部材(30)は

a) 樹脂メルト輸送用の第一チャンネル(32) および樹脂の融点より高い温度またはD RTPの場合には解重合が起こる温度よりも高い温度、好ましくは、約200℃～約300℃に含浸ピン(20)を加熱しておくカートリッジヒータ用の第二チャンネル(34)の2つの長手方向チャンネル並びにb) 第一チャンネル(32)と同位置にある含浸ピン(20)の長手開口部の上に長手部材(36)を取り付けることにより形成されたスロットを含む。含浸ピン(20)の上にある長手開口部は樹脂メルトを繊維バンドル(10)に接触させるための手段を提供し、この繊維バンドルは第一チャンネルを通した樹脂メルトの流れに対して実質的に横断方向にスロットを通して引っ張られる。メルトとバンドルの接触は図2の38として描かれている。

用語「上にある開口部」は、便利さのために使用されるものであり、含浸ピンの設計を制限することを決して意図しないことが理解されるべきである。さらに、繊維バンドル(10)が通過しそして樹脂と接触することができるスロットの形成は中空円筒を長さ方向に切断することによるような種々の方法により行われてよい。

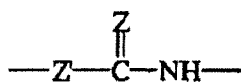
繊維バンドル(10)を含浸ピン(20)のスロットを通して引っ張りそして樹脂メルトにより濡らした後に、濡れた繊維バンドル(10a)を一連のウェットアウトロッド(22)を通して織り、それにより、樹脂の含浸を促進する。含浸された繊維バンドル(10a)は凝固ユニット(40)を通して引っ張られる。このユニットは、繊維バンドル(10a)を初期的に造形するダイ(42)、および、バンドル(10a)を所望の製品にさらに造形しそして過剰のメルトを除去して結果的に含浸を改良する複数のワイプオフプレート(44)を含む。各ワイプオフプレート(44)は形成されるべき成形体の形状を有する開口部を有する。開口部の寸法は、形

成されるべきセクションの所望の寸法となるまで、含浸ユニット(18)のさら

に下流になるほど、小さくなっている。図4はワイプオフプレート(44)の好ましい設計を例示する。

再び図1を参照すると、複合材セクションは、メルトを凝固させそして滑らかな表面を提供する冷却ダイ(46)通して引っ張られる。冷却ダイ(46)は形成される製品の寸法を有するように設計されている。完成した製品は、好ましくは、キャタピラー式引取機械(48)により引っ張られる。好ましくは互いに実質的に平行に配列された繊維は完成した繊維強化複合材製品の合計体積の少なくとも約30体積%、好ましくは少なくとも約50体積%、そしてより好ましくは少なくとも約65体積%を構成し、そして強化繊維は複合材製品の長さにわたって実質的に延在している。引抜されるセクションはミリメートル〜キロメートルのいずれかの所望の長さに切断され、そして熱成形、ホットスタンピングおよびウェルディングを含む、当業界においてよく知られている技術を用いて、さらに造形され、成形されまたは結合されてよい。驚くべきことには、本発明の好ましい方法は少なくとも0.2mm、好ましくは少なくとも1mm、より好ましくは少なくとも2mm、そして最も好ましくは少なくとも5mmの1層の厚さを有する複合材を製造する手段を提供する。

繊維強化複合材のための好ましいクラスのポリマーは加熱時に解重合し、そして冷却時に再重合する熱可塑性ポリマーである。このような熱可塑性ポリマーの例は下記の構造単位を有するポリマーを含む。



(式中、ZはSまたはOであり、好ましくはOであり、そしてZ'はS、O、N-アルキルまたはNHであり、好ましくはOまたはNHであり、より好ましくはOである)。好ましいD RTPは熱可塑性ポリウレタンおよび熱可塑性ポリウレアであり、好ましくは熱可塑性ポリウレタンである。

D RTPはa) ジイソシアネートまたはジイソチオシアネート、好ましくはジイソシアネート、b) 2個の活性水素基を有する低分子量化合物(300ダルトン以下)およびc) 必要に応じて、2個の活性水素基を有する高分子量化合物(一般に約500〜約8000ダルトンの範囲の分子量)の略理論量の反応により

製造することができる一相または二相のポリマーである。ジイソシアネートまたはジイソチオシアネートと組み合わせて用いる低分子量化合物は「硬質セグメント分」として知られるものに寄与し、ジイソシアネートまたはジイソチオシアネートと組み合わせて用いる高分子量化合物は「軟質セグメント分」として知られるものに寄与する。

本明細書中に使用するとき、用語「活性水素基」とは、下記に示す通りにイソシアネートまたはイソチオシアネートと反応する基を指す。



(式中、ZおよびZ' は上記に規定した通りであり、そしてRおよびR' は結合基であり、それは脂肪族、芳香族または脂環式、或いはそれらの組み合わせであってよい)。

2個の活性水素基を有する化合物はジオール、ジアミン、ジチオール、ヒドロキシアミン、チオールアミンまたはヒドロキシーチオールであることができ、好ましくはジオールである。

D RTPは硬質であってもまたは軟質であってもよい。軟質D RTP、好ましくは熱可塑性ポリウレタン (STPU) は95以下のショアA硬度を有するかまたは25℃以下のT_gを有することを特徴とする。硬質D RTP、好ましくは硬質熱可塑性ポリウレタン (RTPU) は50℃以上のガラス転移温度 (T_g) を有し、そして、通常、硬質セグメントの含有分が少なくとも75%である。RTPUの開示および製造は、例えば、Goldwasserらの米国特許第4,376,834号明細書に記載されている。RTPUは本発明の複合材のために好ましい熱可塑性ポリマーである。市販のRTPUの例は、ISOPLAST (商標) エンジニアリング熱可塑性ポリウレタン (The Dow Chemical Companyの商標名) を含む。

好ましいジイソシアネートは芳香族、脂肪族および脂環式ジイソシアネートおよびそれらの組み合わせを含む。これらの好ましいジイソシアネートの代表的な例は米国特許第4,385,133号、同第4,522,975号および同第5,167,899号明細書に見ることができる。好ましいジイソシアネートは4

、4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、p-フェニレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1,4-ジイソシアナトシクロヘキサン、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび2,4-トルエンジイソシアネートを含む。より好ましいのは、4,4'-ジイソシアナトジシクロヘキシルメタンおよび4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンである。最も好ましいのは4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタンである。

好ましい2個の活性水素基を有する低分子量化合物はエチレング

リコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンタルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-(ビスヒドロキシエチル)ヒドロキノン、2,2-ビス(β -ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)プロパン(即ち、エトキシ化ビスフェノールA)およびそれらの混合物である。より好ましい連鎖延長剤は1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールおよびそれらの混合物である。

D RTPは2個の活性水素基を有する高分子量化合物から形成される構造単位を必要に応じて含んでよく、この高分子量化合物は、好ましくは約750以上、より好ましくは約1000以上、そして最も好ましくは約1500以上で、好ましくは約6000以下、より好ましくは約5000以下の範囲の分子量を有するグリコールであることが好ましい。これらの高分子量グリコール単位は、D RTPの T_g が50℃を超えるものであるように、D RTP、好ましくはR TPU中の十分に低い含有分を構成する。好ましくは、高分子量グリコール単位はR TPUの約25重量%以下、より好ましくは約10重量%以下、そして最も好ましくは約5重量%以下から、R TPUの約0重量%までを構成する。

高分子量グリコールはポリエステルグリコールもしくはポリエーテルポリオールまたはそれらの組み合わせである。好ましいポリエステルグリコールおよびポリエーテルポリオールの例はポリカプロラクトングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ

プロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペートグリコール、ポリエチレンーブチレンアジペートグリコールおよびポリ（ヘキサメチレンカーボネートグリコール）またはそれらの組み合わせを含む。

反応体のイソシアネート／XH、好ましくはOHの比は、約0.95：1から、好ましくは約0.975：1から、そしてより好ましくは約0.985：1から約1.05：1まで、好ましくは約1.025：1まで、そして最も好ましくは約1.015：1までで変化する。

D RTP、好ましくはR T P Uは加水分解および熱に対して安定な触媒の有効量の存在下に有利に製造され、この触媒はイソシアネート基と活性水素基、好ましくはヒドロキシル基との反応を触媒して、ウレタン、ウレアまたはチオウレア結合、好ましくはウレタン結合を形成させるものであり、かつ、ポリマーの解重合の間に活性を維持し、ウレタン、ウレアまたはチオウレア結合、好ましくはウレタン結合の再生成および分子量の向上を触媒するものである。このような触媒の例は、オクタン酸第一錫のような $S n^{+2}$ およびジアルキル錫ジメルカプチド、好ましくはジメチル錫ジメルカプチド（Witco Chemicalの商標名であるFOMREZ（商標）UL-22として入手可能）および米国特許第3,661,887号明細書に詳細に開示されているようなジアルキル錫ジカルボキシレートのような $S n^{+4}$ 触媒である。好ましくは、触媒は反応体の重量を基準として約0.001～約5重量%の量で存在する。

D RTPでない熱可塑性樹脂は本発明の複合材を製造するためにD RTPとの組み合わせで使用されてよいが、非D RTPは樹脂のメルト粘度が繊維バンドルを有効に含浸するために十分に低くなるような十分に少量で使用される。非D RTPの例はアクリロニトリ

ルーブタジエンスチレンコポリマー、ポリスチレン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンオキシドポリスチレンブレンド、ポリオキシメチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリ（ブチレンテレフタレート）、ポリ（エチレンテレフタレート）、ポリ（ブチレンテレフタレート）およびポリ（エチレンテレフタレート）のポリエステルコポリマー、スチレンーアクリロニトリルコポリマーおよびエチレンープロピレンージエンターポリマーを含む。

複合材は難燃剤、UV安定剤、顔料、染料、帯電防止剤、抗菌剤、殺カビ剤、離型剤および流れ促進剤のような添加剤を含んでもよい。

解重合および再重合が可能でない熱可塑性樹脂から製造される複合材と比較したときに、驚くほど優れた物性を有する強化熱可塑性複合材がD RTPから製造できる。さらに、D RTPの使用、特に好ましい装置とともに用いるD RTPの使用により、含浸の度合いを犠牲にすることなく、高速引取速度が可能となり、好ましくは少なくとも約1 m/分、より好ましくは少なくとも約2 m/分、より好ましくは少なくとも5 m/分、そして最も好ましくは少なくとも10 m/分の引取速度が可能となる。好ましい複合材は、ガラス繊維を使用したときでさえ、少なくとも500 MPa、より好ましくは少なくとも750 MPa、そして最も好ましくは少なくとも1200 MPaの曲げ強さを有する。アラミドまたは炭素繊維を使用すると、ずっと高い強度を得ることができる。

本発明の強化複合材は非常に高い強度および剛性並びに例外的な耐衝撃性を要求する幅広い用途、例えば、スキー、スキーポール、マストステイ、テントポール、コンクリート、クラッシュバリア、ウィンドウまたはドアリニール、ケーブルトレイおよび光ファイバー用ケーブルにおいて使用できる。

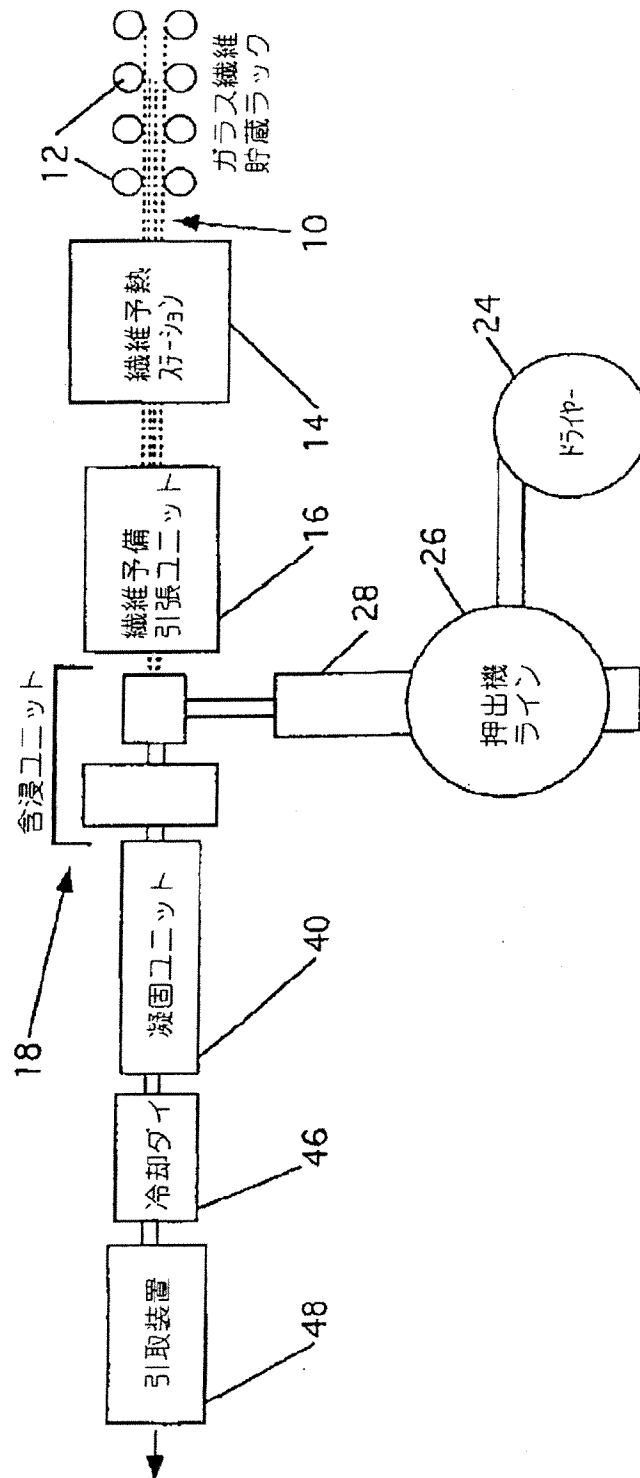
次の実施例は例示の目的のみであり、そして本発明の範囲を制限することを意図するものでない。

例一硬質熱可塑性ポリウレタンにより含浸されたガラス繊維の製造

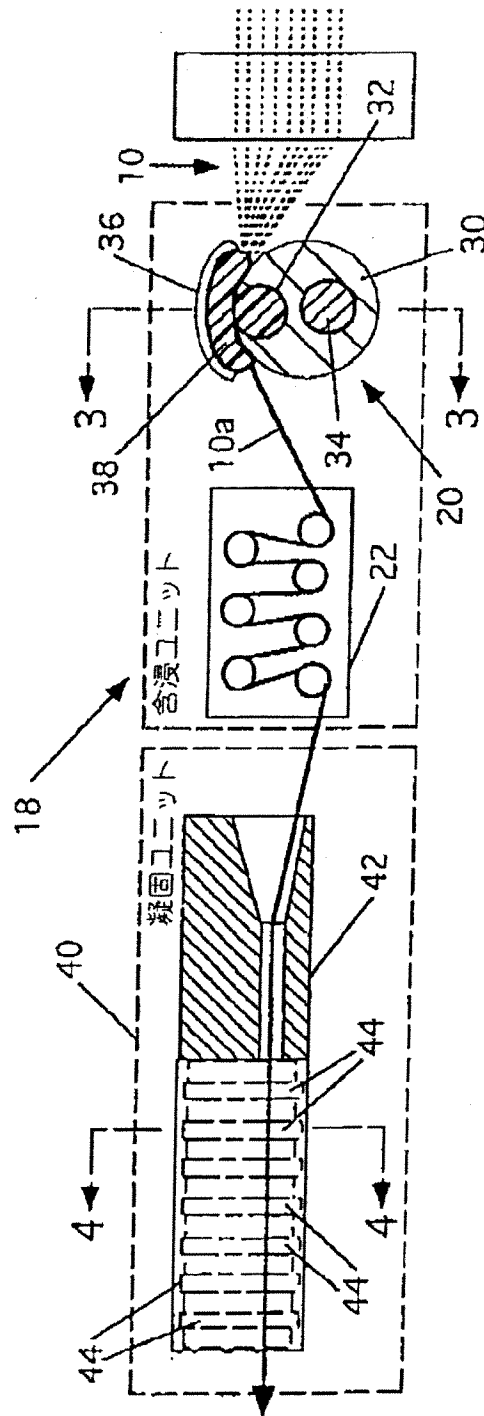
3層に配置された、繊維の24本トウ（Owens Corning, R43S, 2400tex）を240℃の予熱ステーションを通して引っ張った。ISOPLAST（商標）2530ポリウレタンエンジニアリング熱可塑性樹脂（The Dow Chemical Companyの商標名）をPiov

an脱湿分ドライヤーで8時間以上にわたって95℃で予備乾燥し、そしてCollins一軸スクリー押出機（スクリー速度25rpm、バレルゾーン温度、250℃（ホッパー）、260℃および270℃）で加工した。コネクターを280℃に設定した。繊維の各々の層を含浸ピンを通して引っ張り、そこで、繊維をポリウレタンメルトで含浸し、幾つかの加熱されたロッドを通して織った。含浸ピンは各々0.8mm高さおよび60mm幅のスロット寸法を有し、そして120mmの第一チャンネル長さおよび30mmのチャンネル直径を有する。含浸ピンを285℃に維持し、そして他のロッドを260℃に維持した。繊維を2m/分の速度で引っ張った。2cm幅×2mm厚さ（および可変長さ）の寸法を有するストリップを製造した。繊維強化複合材の曲げ強さは1300MPaであり、そして曲げ弾性率は41GPaであった（BS 2787により試験）。

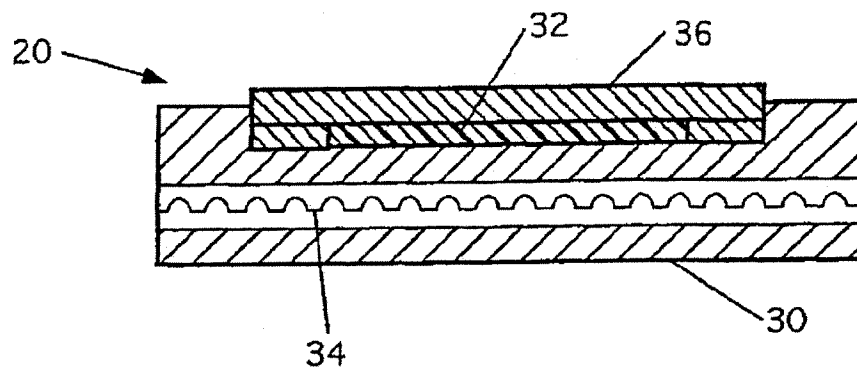
【図1】



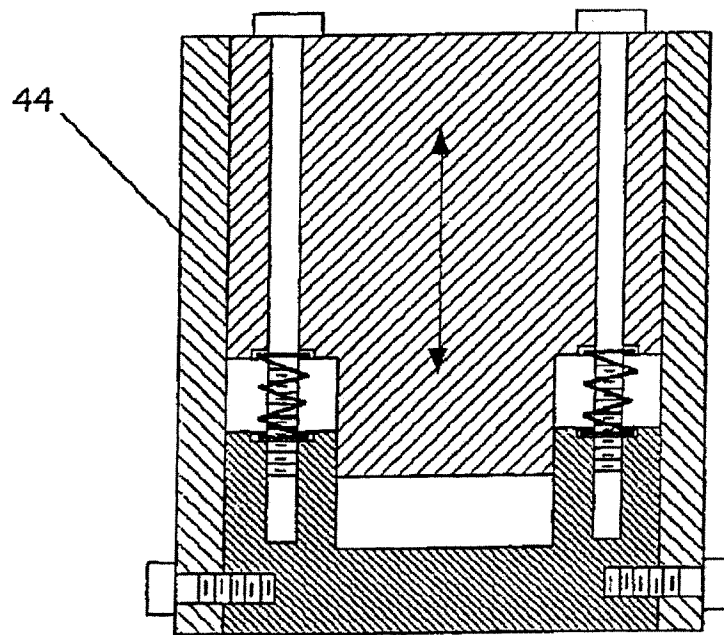
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年7月22日（1999. 7. 22）

【補正内容】

請求の範囲

1. T_g が少なくとも50℃である解重合可能でかつ再重合可能なポリマー樹脂、および、前記樹脂により含浸されておりそして繊維強化熱可塑性複合材の長さにならって延在している強化繊維、少なくとも30体積%、を含む繊維強化熱可塑性複合材であり、但し、前記複合材は100mmを超える長さであり、かつ、少なくとも0.2mmの1層厚さであり、そして前記解重合可能でかつ再重合可能なポリマー樹脂は硬質熱可塑性ポリウレタンもしくは硬質熱可塑性ポリウレアまたはそれらの両方の組み合わせである、繊維強化熱可塑性複合材。

2. 少なくとも0.5mmの1層厚さである、請求項1記載の熱可塑性複合材。

3. 前記解重合可能でかつ再重合可能なポリマー樹脂は熱可塑性ポリウレタンであり、かつ、引抜成形製品である、請求項1または2記載の熱可塑性複合材。

4. 前記繊維は樹脂の少なくとも50体積%を構成し、そして複合材は少なくとも1mmの厚さを有する、請求項1～3のいずれか1項記載の熱可塑性複合材。

5. a) 加水分解および熱に対して安定な触媒を含む硬質熱可塑性ポリウレタンを、この熱可塑性ポリウレタンを解重合させるために十分な温度まで加熱することにより得られるメルトを通して繊維バンドルを連続的に引き込むこと、

b) この引き込まれた繊維バンドルを、解重合した熱可塑性ポリウレタンで含浸して、複合材メルトを形成させること、

c) この複合材メルトを少なくとも0.2mmの厚さの製品に加工すること、その後、

d) この複合材を冷却して、熱可塑性ポリウレタンを再重合させること、の工程により、繊維強化硬質熱可塑性ポリウレタン複合材を製造するための方法であり、繊維は複合材の合計体積の少なくとも50体積%を構成する、方法。

6. 工程 (b) において、樹脂が繊維バンドルを含浸するように、樹脂の流れの横断方向に繊維バンドルを通過させるために適切な実質的に長手方向に延びているスロットを有する、加熱された導管を通してポリウレタンを流し、そしてこのスロットを通して繊維バンドルを通過させることにより繊維を含浸する、請求項 4 記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PC, JS 98/11826	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08J5/04 B29B15/12 //B29K75:00	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08J B29B	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.
A	EP 0 111 122 A (BASF AG) 20 June 1984 see page 3, line 11 - line 18 see page 7, line 34 - page 9, line 4 ----- 1-6
A	MOSES P. J. ET AL.: "A NEW UNIQUE FAMILY OF "LIVE" ENGINEERING THERMOPLASTICS" ANTEC 89 CONFERENCE PROCEEDINGS, 1 - 4 May 1989, NEW YORK, pages 860-865, XP002078622 see the whole document ----- 1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 24 September 1998	Date of making of the international search report 22. 12. 98
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl Fax: (+31-70) 340-3015	Authorized officer ATTALLA G.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 98/11826

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependant claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(b)

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. claims 1-6: Fibre reinforced thermoplastic composite comprising a depolymerizable and repolymerizable thermoplastic polymer and process for its manufacturing.
 2. Claims 7-12: Method for preparing a fibre reinforced composite by pultrusion.
1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
 2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
 3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
 4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-6

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/JP 98/11826

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0111122 A	20-06-1984	DE 3242089 A	17-05-1984
		AT 25393 T	15-02-1987
